

2014年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 和田 資子 (理工学研究科尾崎研究室)
研究 課 題 遠紫外分光法とチップ増強ラマン分光法を合わせ用いたポリイン-ヨウ素
錯体の電子状態と分子構造の研究
研究 期 間 2014年9月1日～2015年3月31日
研究 成 果 概 要

【はじめに】

ポリインとは、sp混成炭素の末端を水素やアルキル基、シアノ基によって終端された直線炭化水素分子の総称である。水素終端されたポリイン分子 $H(C\equiv C)_nH$ ($n \geq 2$)はsp混成炭素で構成された直線分子の中で最も基本的なモデル分子である。一般に、sp混成炭素鎖は2重縮重する π 電子系を持つため反応性が高く、sp混成炭素鎖間同士で重合する可能性が高い。しかし、水素で終端されたポリイン分子は実験室雰囲気下で十分安定に取り扱うことができる。近年、ポリイン分子($n=4-6$)が液体中でのレーザーアブレーションによって合成できることが報告された[1]。

報告者は、これまでにポリイン分子とヨウ素分子が分子錯体、ポリイン-ヨウ素錯体を生成することを見出している。これまでにポリイン-ヨウ素錯体の組成をポリインの吸収スペクトル変化のヨウ素添加濃度依存性からポリイン分子：ヨウ素分子=1:3であることを明らかにしている[2]。また、核磁気共鳴分光によって分子錯体が2回回転軸以上の対称性を持つこと[2]、赤外吸収分光により、分子構造としてポリインの赤道上に2個の I_3 ユニットが存在する構造を考えても矛盾は無いという結果を得ている[3]。

本研究では、遠紫外分光法とチップ増強ラマン分光法(TERS:Tip-Enhanced Raman Scattering)を合わせ用いてポリイン-ヨウ素錯体の電子状態と分子構造を明らかにする事を目的として研究を行った。遠紫外分光ではこれまで報告の無かったポリインの遠紫外領域の吸収を直接測定し、実験的に遷移エネルギーを決定した。TERSではポリイン-ヨウ素錯体中のヨウ素の振動による信号を検出し、錯体中のヨウ素の構造に関する情報を得ることを最終目的として本年度はTERS分光に先立ち、ラマン分光による試料評価の有用性を検証するため、グラフェンのラマンマッピング実験をおこなった。

【遠紫外吸収分光】

溶液中におけるポリイン分子の紫外可視吸収スペクトルには紫外領域に許容遷移に由来する強度の強い吸収帯が、近紫外から可視領域にかけて強度の弱い振電バンドが観測される。この振電バンドは遠紫外領域にある $^1\Pi_u$ 状態への遷移強度を借りて現れていると考えられている。ポリイン分子はヨウ素と錯体を形成することによって振電バンドの遷移強度が著しく増強する。錯体化による遷移強度の増強メカニズムの解明には、ポリイン分子の遠紫外領域にあると考えられている $^1\Pi_u$ 状態への遷移エネルギーを実験的に決定する必要がある。ポリイン分子の遠紫外領域における吸収帯の存在が報告されており、 $^1\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ の遷移に由来すると帰属されている[4]。しかし、これは気相中かつ炭素鎖が短いアセチレンおよびジアセチレンについての報告である。

本研究では、ポリイン分子 C_8H_2 、 $C_{10}H_2$ 、 $C_{12}H_2$ のアセトニトリル溶液の遠紫外吸収測定を行っ

た。ヘキサン溶液中でのレーザーアブレーションによって生成したポリイン類を含む溶液から、高速液体クロマトグラフィーによってポリインをサイズ毎に分離・精製した。溶媒をヘキサンからアセトニトリルへ置換した後、遠紫外吸収測定を行った。遠紫外吸収測定は、遠紫外分光装置内を窒素パージして行った。

図1にポリイン分子 C_8H_2 、 $C_{10}H_2$ 、 $C_{12}H_2$ の遠紫外吸収スペクトルを示す。 C_8H_2 については本装置で測定可能な175-190 nmまでの範囲に吸収は観測できなかった。 $C_{10}H_2$ については、175-180 nmにかけて吸収強度が上がっており、吸収帯のようにも見えるが、175-190 nm範囲にピークは無く、なおかつ測定限界の175 nm付近で吸収強度が上がっているため、試料の吸収と判断することができない。 $C_{12}H_2$ については、183 nmにピークを持つ吸収帯が確認できた。 $C_{12}H_2$ について観測した遷移エネルギーは6.81 eVである。よって、ポリイン分子 $C_{12}H_2$ の ${}^1\Pi_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ の遷移に由来する遷移エネルギーは6.81 eVと結論づけた。

【ラマン分光】

これまでの研究において、ポリイン-ヨウ素錯体中のヨウ素の信号を直接測定するため共鳴ラマン分光を試みたが、ポリイン-ヨウ素錯体は光吸収によって生成の逆反応が起こるため試料の吸収帯と一致した波長を励起光に用いる共鳴ラマン分光では、試料の分解が起こるという問題が存在した。しかし、TERSでは試料の吸収帯の波長に合わせた励起光を用いることなく測定が可能であるため試料の分解を抑えることができると考えられる。さらに、TERSでは共鳴ラマン分光と同程度の強度の信号が得られるため、本手法を用いれば試料の分解を抑え、共鳴ラマン分光と同等の信号を得ることが期待できる。そこで、TERSによるスペクトル測定を行いヨウ素ユニットによる信号を検出し、ヨウ素ユニットの構造同定を目指すことを最終目的とした。本年度はポリイン-ヨウ素錯体のTERS分光に先立ち、尾崎研究室が保有するTERS測定が可能なラマン分光装置によってグラフェンのラマンマッピングを行い、ラマンスペクトル解析によって試料の構造についてどのような情報が得られるのかを検証した。

図2のa)-c)にグラフェンのラマン散乱強度を3次元的にマッピングしている。a)は G' バンドの散乱強度、b)はDバンドの散乱強度、c)は G' バンドの半値全幅をそれぞれ表す。c)には G' バンドが現れる領域を黒丸で示し、対応付けを行っている。本実験の条件は、レーザー

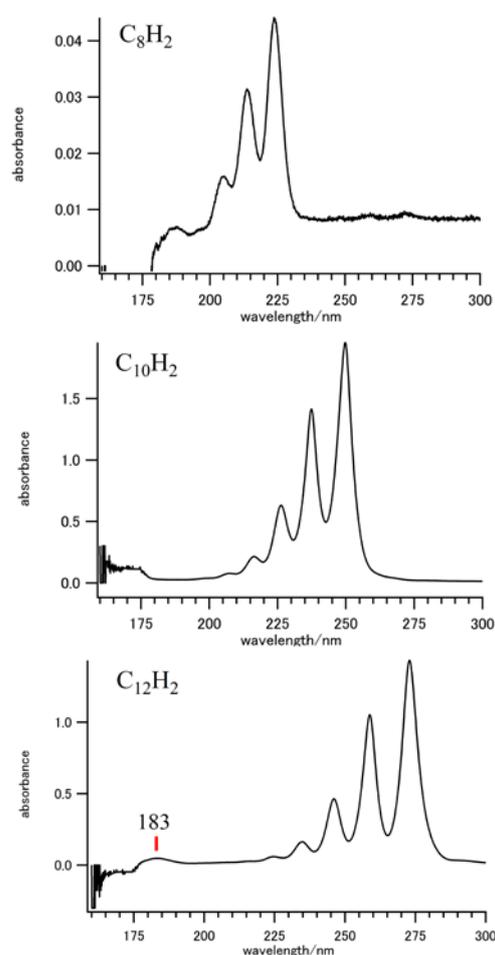


図1. ポリイン分子の遠紫外吸収スペクトル。アセトニトリルを溶媒とし、光路長1 mmで測定した。

一波長 514.51 nm、レーザー強度 2.5 mW、マッピング範囲は $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ であり、測定は $0.5\ \mu\text{m}$ 刻みに行った。

図 2 の a) と b) を比較すると、G' と D バンドが現れる領域が対応しており、グラフェン内に欠陥構造が存在することが分かる。また、c) を見ると、G' バンドの半値幅が黄緑色から赤色になっているためグラフェンの層数は一定でないことが分かる。

本解析により、一つのグラフェン内において様々な層数のグラフェンが混在しているという部分構造についての情報を得ることが出来た。ポリイン-ヨウ素錯体へ応用するためには、①測定点をより細かくする、②溶液において測定する機構を考案するといった課題を解決する必要がある。

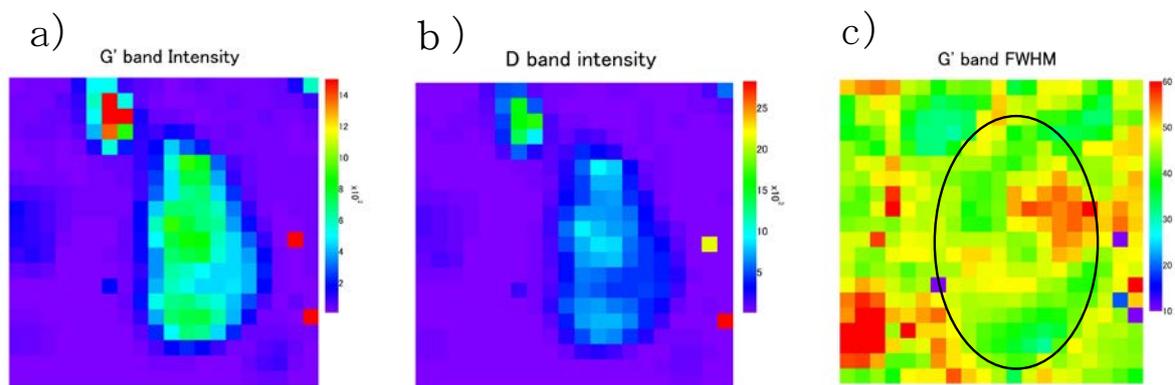


図 2. グラフェンのラマン散乱強度の 3 次元マッピング。 a) は G' バンドの散乱強度、 b) は D バンドの散乱強度、 c) は G' バンドの半値全幅のマッピングを表す。

【参考文献】

- [1] M. Tsuji, et al., *Chem. Phys. Lett.* **355** (2002) 101.
- [2] Yoriko Wada et. al., *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011), 8439.
- [3] Yoriko Wada et. al., *Chem. Phys. Lett.* **541**(2012), 54.]
- [4] E. Kloster-Jensen et.al., *Helvetica Chemica Acta*, **57** (1974) 1731.